課題番号　　:2020A-E02
利用課題名（日本語）　　:放射線 X 線吸収分光によるメタノール合成触媒反応機構の研究

Program Title (English)　　:Structure of the methanol synthesis catalyst determined by in situ XAFS

利用者名（日本語）　　:久古陽一[1)], 清水甫[1)], 田嶋祐二[1)], 岩崎晃聖[1)], 松村大樹[2)], 辻卓也[2)]
Username (English)　　:Y. Kyuuko[1)], H. Shimizu[1)], Y. Tazima[1)], K. Iwasaki[1)], D. Matsumura[2)] , T.Tsuzi[2)]
所属名（日本語）　　:~~1) 三菱ガ~~ス化学株式会社, 2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
Affiliation (English)　　:1) Mitsubishi Gas Chmical, Co. Ltd., 2) Japan Atomic Energy Agency.

キーワード：メタノール合成触媒、XAFS、その場観察

1. 概要（Summary ）

SPring-8 内 JAEA ビームライン BL14B1 において、銅系メタノール合成触媒(CuO-ZnO-Al_2O_3)中の触媒金属の局所構造及び電子状態について放射光 X 線吸収スペクトル微細構造(XAFS)測定を実施する。種々のガス雰囲気及び温度条件を制御した「その場」測定により、触媒反応メカニズムを解明する。今回はメタノール合成触媒の前処理還元時の酸化還元挙動の解明に向け、分散型透過法 XAFS 測定（以下、時分割 XAFS 測定）を活用した触媒中の Cu, Zn の酸化・還元変化を追跡可能か検証した。

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

測定試料は CuO/ZnO、$CuO/ZnO/Al_2O_3/SiO_2$ の二種の触媒を使用した。

各粉末触媒を BN で希釈し、ペレット状に圧縮成形し、装置に導入した。

下記 2 種類の条件にて時分割 XAFS 測定を実施した。

①180℃、100 秒毎に 100%H_2、5%O_2 を切替して供給。

②260℃、100 秒毎に 100%H_2、100%CO_2 を切替して供給。

利用装置：SPring-8 内 JAEA ビームライン BL14B1

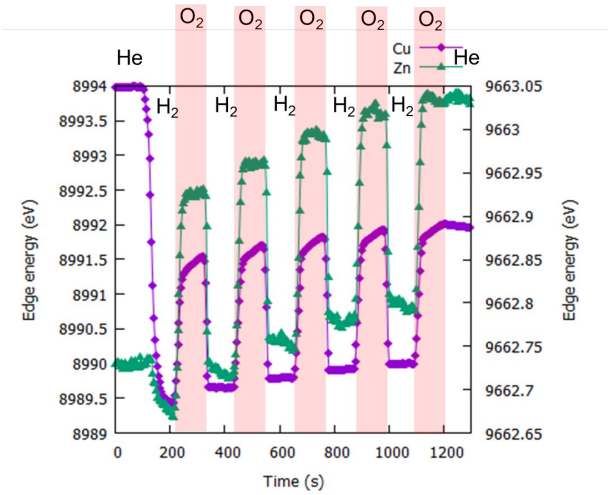
3. 結果と考察（Results and Discussion）

時分割 XAFS 測定によって触媒中の Cu,Zn の酸化・還元挙動を追跡可能か検証するため、2.実験項記載の①の条件でテスト測定を実施した。Cu, Zn-K 端の時分割 XANES 測定結果を Fig.1 に示す。

結果、Cu,Zn 共に酸化・還元変化を時分割 XAFS 測定で追跡可能な感触を得ることが出来た。

また酸化ガスを CO_2 に変更し、②の条件で Cu, Zn-K 端の時分割 XANES 測定を実施した。

CO_2 供給下にて Cu は緩やかに酸化が進行することを



確認した。また Zn については H_2、CO_2 によって還元・酸化が繰り返される挙動を観測した。H_2 による ZnO の格子酸素の消費、CO_2 による格子酸素の埋め戻しが繰り返されることに由来する変化と推定される。

Fig.1　H_2、O_2 交互供給時の Cu,Zn-K edegs 時分割 XAFS 測定結果(CuO/ZnO 触媒)

4. その他・特記事項（Others）

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として、JAEA 微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。